Ueber ein

Chlorbromanilin

und die Zersetzung des

Parabromanilins.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde

an der

naturwissenschaftlichen Facultät in Tübingen

vorgelegt

von

Ernst Wilhelm Büchner

aus Pfungstadt.

Tübingen 1875.

Druck von Heinrich Laupp.

Meinem lieben Vater

zu seinem

59. Geburtstag.

Nachstehende Arbeit, welche ich einer hohen naturwissenschaftlichen Facultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen die Ehre habe, wurde auf Anrathen und unter der Leitung des Herrn Professor Fittig ausgeführt. —

Es freut mich, Herrn Professor Fittig, meinem hochverehrten Lehrer für die Bereitwilligkeit, mit welcher er mir stets mit Rath und That zur Seite stand, sowie für das Interesse, welches er für Ausführung dieser Arbeit zeigte, an dieser Stelle öffentlich meinen aufrichtigsten Dank aussprechen zu können. —

Das Bromanilin wurde zuerst im Jahre 1845 von A. W. Hofmann dargestellt [1]) und zwar gelegentlich seiner schönen Untersuchungen über die „Metamorphosen des Indigo's. Hofmann hatte bei diesen Untersuchungen die Absicht, zu beweisen, dass die einige Jahre vorher von Laurent ausgesprochene Vorstellungsweise über die Einwirkung von Chlor auf organische Körper richtig sei. Laurent [2]) sprach damals folgenden Grundsatz aus:

„Vielen organischen Verbindungen wird durch die Einwirkung des Chlors eine gewisse Anzahl von Wasserstoffäquivalenten in der Form von Chlorwasserstoffsäure entzogen; an die Stelle des eleminirten Wasserstoffs tritt eine gleiche Anzahl von Chloräquivalenten, in der Weise, dass der chemische Charakter und die Fundamental-Eigenschaften der ursprünglichen Verbindung nur unmerklich (pas sensiblement) geändert werden. Die Chlormolecüle füllen also den durch das Austreten der Wasserstoffmolecüle leer gewordenen Platz aus, sie spielen in der neuen Verbindung die Rolle, welche in der ursprünglichen den Wasserstoffmolecülen zugetheilt war.“ —

1) Annalen Bd. LIII. pag. 42.
2) dto » pag. 3.

Laurent's Ideen fanden damals, als im Widerspruche mit der electro-chemischen Theorie und allen zur Zeit herrschenden Ansichten stehend, viele Gegner. —

Die Untersuchungen Hofmann's bewiesen schliesslich aber die Richtigkeit von Laurent's Ansichten und zeigten ferner mit Sicherheit, dass Chlor und ebenso Brom und Jod die Rolle des Wasserstoffs in organischen Verbindungen übernehmen kann. —

Man bezeichnet nun solche Verbindungen, in denen aequivalente Mengen Wasserstoff durch aequivalente Mengen eines Halogens (oder überhaupt eines Elementes oder eine Atomgruppe) vertreten sind, als Substitutions-Produkte. Das Bromanilin ist demnach Anilin, in welchem ein Wasserstoff-Atom durch das gleichwerthige Bromatom ersetzt ist.

$$C^6H^5—NH^2 = C^6H^4Br—NH^2.$$

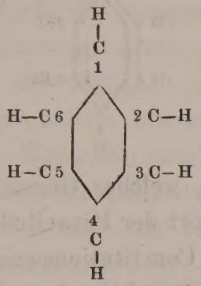
Das Anilin selbst ist aber bereits ein Substitutions-Produkt; es leitet sich von dem Benzol ab, durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms in demselben durch die einwerthige Gruppe NH^2 (Amido-Gruppe).

$$O^6H^6 = C^6H^5—NH^2.$$

Man nennt desshalb das Anilin auch Amidobenzol und das Brom-Anilin Amidobrombenzol. —

Das Benzol ist nun der gemeinschaftliche Kern aller aromatischen Verbindungen; dieselben sind alle als Substitutions-Producte des Benzols anzusehen. — Man nimmt nun an, dass im Benzol die Kohlenstoffatome ringförmig und abwechselnd durch je eine oder zwei ihrer Affinitäten mit einander verbunden sind und die vierte Affinität jedes Kohlenstoffatoms durch ein Wasserstoffatom gesättigt ist. —

Kekulé hat zur bildlichen Darstellung der Bindungsweise der Kohlenstoffatome im Benzol das folgende Sechseck construirt:



Bei allen Substitutions-Produkten, welche sich vom Benzol ableiten, hat man Betreffs ihrer Constitution drei Arten von Verbindungen zu unterscheiden, deren Unterschiede in der gegenseitigen Stellung der eingeführten Elemente oder Atomgruppen zu einander liegen.

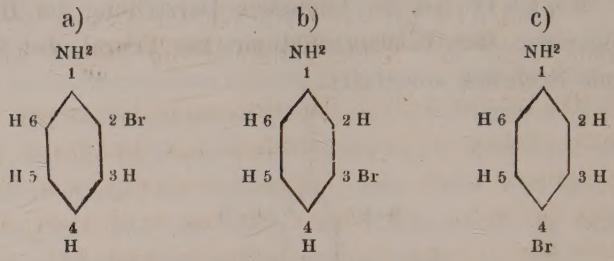
Diese drei Arten von Verbindungen bezeichnet man als

Ortho-Verbindungen bei einer Stellung von 1 : 2.
Meta „ „ „ „ „ 1 : 3.
Para „ „ „ „ „ 1 : 4.

Die verschieden constituirten Verbindungen kennt man nun auch bei dem Bromanilin; es sind die folgenden:

Orthobromanilin	1 : 2 [1])	(a)
Metabromanilin	1 : 3	(b)
Parabromanilin	1 : 4	(c)

1) Die Stellung der Amido (NH^2) Gruppe als 1 betrachtet.



Das Bromanilin, welches Gegenstand meiner Untersuchungen war, gehört der Para-Reihe an und es kommt ihm also die letzte Constitutionsweise zu. —

In der neueren Zeit haben nun Hübner und Alsberg[1]), wie auch Fittig und Mager[2]) bei ihren Arbeiten über die Stellungsfrage in der aromatischen Reihe das Bromanilin unter Händen gehabt und dabei einige, bislang noch unbekannte Eigenschaften desselben beobachtet.

Hübner und Alsberg fanden, dass sich bei der Darstellung des Bromanilins, durch Reduction des Nitrobrombenzols, ein Nebenproduct bilde; dasselbe fanden auch Fittig und Mager.

Letztere beobachteten weiter noch, dass sich das Parabromanilin bei der Destillation zersetze, während diess bei der entsprechenden Ortho- und Meta-Verbindung nicht der Fall ist.

Es war nun von besonderem Interesse, über diese beiden Punkte nähere Aufschlüsse zu erhalten, und sollen im folgenden die Resultate der hierüber angestellten Untersuchungen näher besprochen werden. —

1) Annalen 156. 312.
2) Berliner Berichte VII. 1175.

Darstellung des Bromanilins.

Hofmann erhielt das Bromanilin bei seinen Anfangs erwähnten Untersuchungen aus dem Isatin (ein Oxydationsprodukt des Indigo). Hübner und Alsberg bedienten sich jedoch der von Riche und Berard angegebenen Methode (Annalen 133, 51), nach welcher dieselben das Bromanilin durch Reduction des Bromnitrobenzols erhielten. Die letztere Darstellungsweisse wandte auch ich an.

Den Ausgangspukt bildet das Monobromnitrobenzol. Das Monobromnitrobenzol wird aus dem Brombenzol erhalten, indem man dasselbe allmählig zu rauchender Salpetersäure tröpfelt. Die so erhaltene Krystallmasse enthält aber neben der Para- auch noch die Orthoverbindung; beide trennt man leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in dem die Ortho-Verbindung leicht löslich ist und daher in der Mutterlauge bleibt. Die Para-Verbindung krystallisirt in langen, haarfeinen Nadeln, die nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 125° zeigen. — So dargestelltes Bromnitrobenzol wurde jetzt, um die Nitro-Gruppe in die Amido-Gruppe überzuführen um also Bromamidobenzol zu erhalten, mit Zinn und concentrirter Salzsäure reducirt.

Um die Reduction nicht zu heftig werden zu lassen, trägt man die Nitro-Verbindung in kleinen Mengen in die Mischung von Zinn und Salzsäure ein, und wartet dabei jedesmal die Einwirkung ab, bevor man eine neue

Portion hinzugibt. Die Reducktion verläuft dann nach der Gleichung:

$$-C^6H^4Br(NO^2)+6H=C^6H^4Br(NH^2)+2H^2O.$$

Nach beendigter Einwirkung wird das noch unangegriffene Zinn durch Filtration entfernt, und aus der Lösung, die theils aus dem salzsauren Salz, theils aus einer Doppelverbindung von salzsaurem Salz mit $SnCl^2$ oder $SnCl^4$ besteht, die freie Base (Bromanilin) in der Art abgeschieden, dass man die Flüssigkeit bis zur alkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzt und mit Wasser aus einer kupfernen Blase destillirt. —

Die freie Base destillirt jetzt theils als Oeltropfen, die in der Vorlage erstarren, theils als feine sehr flüchtige Nadeln über. Um nun zu grosse Mengen von Flüssigkeit zu vermeiden, filtrirt man am zweckmässigsten die ausgeschiedene Base immer ab, und benützt dann das Filtrat als Nachschüttwasser. Man unterbricht die Destillation, so bald nichts mehr übergeht. — Die Base ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in schön ausgebildeten, meist aber etwas gefärbten Oktaedern heraus, und zeigt dann den Schmelzpunkt 63°. —

Aus den Mutterlaugen krystallisirte nun successive noch eine nadelförmige Base heraus, und diess ist das oben erwähnte Nebenproduct des oktaedrischen Bromanilins. — Da es aber mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist, das Bromanilin, und namentlich das aus den Mutterlaugen erhaltene, von dieser nadelförmigen Base völlig rein zu erhalten, da diese manchmal fest an den Octaedern haftet, so schlug ich bei einer zweiten Darstellung einen andern Weg ein.

Ich hatte nämlich gefunden, dass das salzsaure

Salz dieser nadelförmigen Base durch Wasser zersetzt wird, und die freie Base dann mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, während das salzsaure Salz des octaedrischen Bromanilins dieses Verhalten nicht zeigt; letzteres bleibt in der salzsauren Lösung gelöst, wird daraus mit Ammoniak abgeschieden, aus Alkohol umkrystallisirt und sodann von der nadelförmigen Base vollständig befreit und rein erhalten.

Bei weiteren Darstellungen von Bromanilin wurde immer auf diese Weise verfahren, indem das Destillat aus der kupfernen Blase in das salzsaure Salz verwandelt und dieses dann mit Wasser destillirt wurde; die nadelförmige Base wurde dann nochmals aus Wasser umkrystallisirt und so in reinem Zustande in farblosen, langen feinen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 69,5° liegt.

Auf diese Base will ich später näher eingehen, und zuvor besprechen die:

Zersetzung des Parabromanilins bei höherer Temperatur.

Wie bereits oben erwähnt, fanden Fittig und Mager, dass das Parabromanilin nicht ohne Zersetzung destillirbar sei und sich dadurch von seinen beiden Isomeren unterscheidet.

Erhitzt man das Bromanilin, so schmiltzt es Anfangs zu einer fast farblosen Flüssigkeit, färbt sich aber dann plötzlich violett-blau, und es destilliren schwach gelbgefärbte Oeltropfen über; nach einiger Zeit entwickeln sich indigfarbene Dämpfe, und im Halse des

Destillations-Gefässes setzen sich Krystalle ab (bei 250 bis 260°); die Flüssigkeit wird dann momentan noch einmal farblos und erstarrt alsdann zu einer dunkelgefärbten, harzähnlichen Masse, während gleichzeitig Ströme von BrH Nebeln auftreten. Hier unterbricht man jetzt die Destillation. — Das auf diese Art erhaltene flüssige Destillat erstarrt beim Abkühlen nicht; es wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Es begann bei 190° zu sieden, färbte sich dann wieder violett und bei 250° traten die bereits zuerst beobachteten Erscheinungen wieder ein. Die Destillate wurden von 10 zu 10 Graden aufgefangen, die mittleren nahmen aber beim fortgesetzten Fractioniren jedesmal beträchtlich an Quantität ab und schliesslich war alles in einem zwischen 180—190° siedende Flüssigkeit und in den dunklen Rückstand getheilt. Die Flüssigkeit, nochmals einer genauen fractionirten Destillation unterworfen, sammelte sich dann fast vollständig bei 184—185° an. Die Flüssigkeit durfte hiernach als Anilin angesehen werden, und da, bei Prüfung hierauf die bekannten Farben-Reactionen sowohl mit Chlorkalk, wie auch mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure scharf und sicher eintraten, so konnte eine Analyse überflüssig sein.

Die bei 184—185° siedende Flüssigkeit war also reines Anilin.

Die verschiedenen Destillations-Rückstände wurden nun mit Wasser der Destillation unterworfen. Hierbei verflüchtigte sich mit den Wasserdämpfen eine beträchtliche Menge eines farblosen, theils erst in der Vorlage, theils schon im Kühler krystallinisch erstarrenden Körpers. Die Destillation wurde unterbrochen, als mit den

Wasserdämpfen nichts mehr überging. — Die im Destillations-Gefässe zurückbleibende dunkle Masse, welche sich in Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe auflöst, wurde nicht näher untersucht; sie konnte nur ein unwesentliches Zersetzungsproduct sein, und bot so, auch in Betracht der geringen Menge, nur sehr wenig Aussicht, eine bestimmte chemische Verbindung aus ihr abzuscheiden.

Der überdestillirte krystallinische Körper wurde zuerst auf seinen Schmelzpunkt untersucht. Aus der Beobachtung, dass dieser zwischen 50°—150° lag, konnte man schliessen, dass man es hier mit keiner reinen Verbindung, sondern wahrscheinlich mit einem Gemenge zweier Verbindungen zu thun habe. Den Graden, zwischen denen der Schmelzpunkt lag, nach zu urtheilen, durfte angenommen werden, dass man hier ein Gemenge von Di- und Tribromanilin unter Händen habe. — Die beiden Verbindungen wurden nun auf bekannte Weise von einander getrennt und rein erhalten [1]).

Die Schmelzpunkte der so erhaltenen reinen Verbindungen lagen dann bei dem Dibromanilin bei

---

1) Die Substitutionspunkte der Anilins lassen sich bekanntlich mittelst ihres verschiedenen basischen Characters von einander trennen. — Während das Anilin eine entschiedene Base, ist in den Monosubstitutionsprodukten dieser basische Character bereits ein klein wenig geschwächt; noch mehr ist das bei den Disubstitutionsprodukten der Fall, doch bilden beide noch gut charakterisirte Salze. Bei den Trisubstitutionsprodukten dagegen ist der basische Character vollständig aufgehoben; sie bilden mit Säure keine Salze mehr, hier sind indifferente Körper. — Von dem Dibromanilin konnte also ein salzsaures Salz gemacht, und hieraus die freie Base mit Ammoniak ausgeschieden werden; das Tribromanilin wurde aus Alkohol krystallisirt.

79°—80°, bei dem Tribromanilin bei 119°—120°. Beide Verbindungen sind bereits bekannt, um aber die Identität der so erhaltenen Bromaniline mit den bekannten sicher nachzuweisen, wurde von beiden Verbindungen eine Brombestimmung (mit Aezkalk) gemacht; dieselbe ergab folgende Zahlen und dadurch unzweifelhaft die Gleichartigkeit: —

Dibromanilin ($C^6H^3Br^2(NH^2)$) [1])

angew. Menge = 0,2725 Grm.
gefunden AgBr = 0,4075 Grm.

$C^6H^5NBr^2$ verlangt:	Br^2 gefunden:
63.75 %.	63.65 %.
Schmelzpunkt 79,5°.	Schmelzpunkt 79—80.°

Tribromanilin ($C^6H^2Br^3(NH^2)$).

angew. Menge = 0,2465 Grm.
gef. AgBr. = 0,4213 Grm.

$C^6H^4NBr^3$ verlangt:	Br^3 gefunden:
72,73 %.	72,74 %.
Schmelzpunkt 119,6°.	Schmelzpunkt 119—120°.

Zu bemerken ist hier auch, dass die Quantität des Tribromanilins eine bei weitem grössere war, als diejenige des Dibromanilins.

Bei der Zersetzung des Paramonobromanilins durch höhere Temperatur entsteht also, wie wir sehen, Anilin, Di- und Tribromanilin; von dem gefärbten Rückstand

1) Von dem Dibromanilin kennt man zwei Modifikationen, eine bei 51—52° schmelzende, die durch Reduction von Nitroparadibrombezol entsteht, und die bei 79,5° schmelzende, die sich bildet bei vorsichtiger Behandlung von Anilin mit Brom und bei der Reduction von Nitrometadibrombenzol. Beide Modificationen krystallisiren in Nadeln; ebenso auch das Tribromanilin.

kann man, als nach seiner geringen Quantität unwesentlich, absehen. — Diese Zersetzung ist nun im höchsten Grade merkwürdig und sie liefert uns ein schönes Beispiel von „der chemischen Wirkung gleichartiger Molecüle auf einander.“ Wir dürfen annehmen, dass die Reaction, die bei dieser Zersetzung stattfindet, folgender Massen verläuft: Zuerst wirken zwei Molecüle Bromanilin der Art auf einander ein, dass durch Umtausch von 1 H gegen 1 Br - Atom sich Anilin und Dibromanilin bildet:

$$C^6HHH|\overline{H}\,Br\,(NH^2) = C^6H^3Br^2(NH^2)$$
$$C^6HHHH\,|\underline{Br}|(NH^2) = C^6H^5NH^2$$

Alsdann wird ein drittes Molecül Bromanilin wieder auf das gebildete Dibromanilin einwirken, abermals ein H Atom gegen 1 Br Atom umtauschen und so Bibromanilin und wiederum Anilin bilden.

$$C^6HH|\overline{H}\,BrBr(NH^2) = C^6H^2Br^3(NH^2)$$
$$C^6HHHH\,|\underline{Br}|(NH^2) = C^6H^5(NH^2)$$

Da es aber nun höhere Br Substitutions-Producte des Anilins nicht gibt, so muss die Reaction hiermit beendet sein. Das Tribromanilin entsteht also aus dem Bibromanilin, wie letzteres aus dem Monobromanilin. —

Ich kann jedoch dieses Kapitel nicht verlassen, ohne noch eine Arbeit von Kekulé[1]) als im Zusamhang mit der Versetzung der Bromanilins stehend, zu erwähnen. — Kekulé beschreibt dort die Resultate seiner Versuche über die direkte Einwirkung von Brom auf Anilin, und fand, dass als Producte der Einwirkung ein Gemenge von Mono-, Di- und Tribromanilin mit

1) Zeitschrift für Chemie 1866 pag. 687.

Anilin entsteht. „Behandelt man dieses Gemenge nun in der Kälte mit Salzsäure, so erhält man eine tiefrothe Lösung, aus welcher Ammoniak ein Oel abscheidet, welches wesentlich aus Anilin und Monobromanilin besteht.“ Kekulé hat dieses Oel der trockenen Destillation ununterworfon und dabei dieselben Erscheinungen wahrgenommen, wie bei der oben besprochenen Destillation des Parabromanilins; in dem Destillate fand er Anilin und die zurückbleibende blaue Masse enthält nach seiner Ansicht einen wahren Farbstoff; doch war es auch ihm nicht gelungen, den letzteren daraus abzuscheiden.

Ueber das bei der Darstellung des Brom-Anilins sich bildende Nebenproduct.

Dieses Nebenproduct wurde zuerst von Hübner und Alsberg [1]) beobachtet. Sie sprechen sich über dasselbe folgendermassen aus:

„Bei zwei verschiedenen Darstellungen des Bromanilins (Parabromanilin, $C^6H^4Br—NH^2$) erhielten wir, nachdem der grösste Theil der octaedrischen Base herauskrystallisirt war, breite platte Nadeln, die bei 70° schmelzen. Die Analysen dieser Nadeln deuten auf die Formel $—C^6H^3Br—(NO^2)—(NH^2)—$ hin.“

---

1) Annalen 156, pag. 302.

Ihre Analyse ergab

	Berechnet		Gefunden		
C^6	72.	33,17%.	33,97;	34,89;	34,43%.
H^5	5.	2,76%.	2,94;	2,91.	2,65%.
Br	80.	—	—	—	—
NO^2	60.	—	—	—	—

Den Ueberschuss an Kohlenstoff, den Hübner und Alsberg immer fanden, suchen sie durch eine Verunreinigung mit Bromanilin zu erklären. Ihre Verbindung krystallisirte aus wässerigem Alkohol in farblosen langen zarten Nadeln.

Hübner und Alsberg haben damals diese Verbindung nicht näher untersucht, da ihnen nicht genügend Material zur Verfügung stand, sie würden sonst bald ihren Irrthum eingesehen haben, die Verbindung als ein Bromnitroamidobenzol (Bromamidobenzol, in der also noch 1 H durch die Nitro-Gruppe ersetzt ist) zu bezeichnen. Dieser Verbindung aber eine solche Formel zu geben, ist noch um so weniger erklärlich, als sie farblos ist, und bekanntlich alle Anilin-Verbindungen, die die Nitro-Gruppe enthalten, gefärbt sind.

Fittig, der nun in der neuesten Zeit[1]) bei der Darstellung des Bromanilins ebenfalls dieses Nebenproduct erhielt, hielt dasselbe sofort für eine chlorhaltige Verbindung. Meine Untersuchungen hierüber haben diese Vermuthung denn auch in der That bestätigt.

1) Berliner Berichte VII.

In den Annalen Band 156 pag. 55 berichtet nun neuerdings Paul Jannasch „Ueber ein aus krystallisirtem Xylol erhaltenes chlorhaltiges Xylidin."

Jannasch machte nämlich auch die Bemerkung, dass bei der Reduction von Nitro-Verbindungen mit Sn und HCl chlorhaltige Derivate entstehen. Jannasch reducirte das Mononitro-Xylol und destillirte nachher die freie Base (Amido-Xylol oder Xylidin) ganz analog, wie ich es bei dem Bromanilin gethan, aus einer kupfernen Blase ab und fand in dem Destillat neben seinem Xylidin noch ein Nebenproduct, das auch er als chlorhaltig erkannte. Jannasch analysirte die Base und gibt ihr folgende Formel:

$(C^8H^{10}NCl)$ Chlorhaltiges Xylidin.

(Dem Xylidin (Amidoxylol) kommt die Formel $C^8H^{11}N$ zu).

Nach Jannasch ist das chlorhaltige Xylidin also Xylidin, in dem 1 Wasserstoff durch Cl vertreten ist, er ist aber der Meinung, dass das Chlor in die Amido-Gruppe getreten sei. Meine Untersuchungen werden aber beweisen, dass sich Jannasch darin irrt, indem das Chlor nicht ein Wasserstoff-Atom der Amido-Gruppe, sondern 1 H-Atom des Benzol-Kerns ersetzt. Wäre Ersteres wirklich der Fall, so müsste ja die Verbindung als eine Chlor-Stickstoff-Verbindung zu betrachten und explosiv sein. Eine solche Eigenschaft erwähnt Jannasch aber nicht von seinem chlorhaltigen Xylidin.

Die Abscheidung der nadelförmigen chlorhaltigen Base aus dem octaedrischen Bromanilin wurde bereits

weiter oben besprochen, doch muss ich hier noch Einiges hinzufügen.

Bei drei verschiedenen Darstellungen des Brom-Anilins erhielt ich jedesmal ganz verschiedene Mengen dieses Nebenproducts; am grössten war die Ausbeute beim letzten Male, und will ich, als Anhaltspunkt für spätere Mittheilungen dazu bemerken, dass bei der betreffenden dritten Darstellung die Reduction in Folge eines grossen Ueberschusses an Reductionsmittel, eine äusserst heftige und stürmische gewesen ist.

Bei dieser dritten Darstellung trat ferner noch die sonst nicht beobachtete Erscheinung ein, dass nämlich beim Ausfällen des Bromanilins aus dem salzsaurem Salz (nachdem die nadelförmige Base abgeschieden war) mit Ammoniak die alkalische Flüssigkeit eine prachtvoll blaue Farbe annahm, während das ausgefällte Bromanilin rein weiss war. Aus dieser blauen Flüssigkeit gelang es ebenfalls nicht, den Farbstoff isolirt abzuscheiden.

Ferner ist hier auch noch anzuführen, dass die aus der letzten Darstellung gewonnene Menge nadelförmiger Base bei dem Auflösen in Salzsäure einen unlöslichen Rückstand hinterliess. Mit Alkohol behandelt, ging derselbe in Lösung und krystallisirte in harten langen Nadeln heraus, die den Schmelzpunkt 120° zeigten und hiernach Tribromanilin sein konnten. Leider war jedoch die Menge zu gering, um sich durch eine Analyse Gewissheit verschaffen und sodann weitere Schlüsse ziehen zu können.

Die Elementar-Analyse und Cl und Br Bestimmung der nadelförmigen Base ergab nun folgende Zahlen:

	I.	II.
C	= 34,41 %.	34,50. %.
H	= 3,34 „	3,33 „
Br	= 37,67 „	38,22 „
Cl	= 16,72 „	16,92 „

Für Nr. II.

Verbrennung.

angewandte Menge = 0,2360 Grm.
gefunden H^2O = 0.0708 Grm.
„ CO^2 = 0,2986 Grm.

Cl und Br Bestimmung mit Aetzkalk.

gefunden AgCl+AgBr = 0,4794 Grm.
„ Ag = 0,3123 Grm.

Die Analyse des salzsauren Salz ergab:

14,89 % HCl.

Aus diesen Zahlen berechnen sich für die freie Base die Formeln

1) C^6H^7BrClN oder $C^6H^4Br(NH^2)(HCl)$

und

2) C^6H^5BrClN oder $C^6H^3BrCl(NH^2)$.

Verlangen würden diese Formeln

	1.	2.
C°	34,56 %.	34,70 %.
H	3,35 „	2,88 „
Br	38,37 „	38,56 „
Cl	17,03 „	17,11 „

Das salzsaure Salz verlangt für:

1. = 14,90 % HCl
2. = 14,96 % HCl

Nach der ersten Formel ist die Base anzusehen als ein Additionsproduct von Bromanilin mit Chlor und Wasserstoff, nach der zweiten dagegen als ein Chlor-Bromanilin. — Welche Formel nun die richtige ist, konnte mit Bestimmtheit erst dann angenommen werden, nachdem ermittelt worden, auf welche Art die Base sich bildet. — Die Versuche über die Entstehung der chlorhaltigen Base sollen folgen, nachdem vorher erst noch einiges über ihre Eigenschaften und speciell über ihr salzsaures Salz erwähnt worden. Ihrem äusseren Ansehen nach ist die chlorhaltige Base ganz und gar mit dem Dibromanilin zu verwechseln und der geringe Unterschied in dieser Hinsicht besteht nur darin, dass die Nadeln der Dibromanilins härter als die der chlorhaltigen Base sind, und dass ferner noch die letztere etwas flüchtiger zu sein scheint, als das Dibromanilin. In der Krystallform ihres salzsauren Salzes verhalten sich beide jedoch ganz verschieden; das salzsaure Dibromanilin krystalisirt in „palmzweigartigen Formen", während das salzsaure Salz der chlorhaltigen Base in schönen compacten Krystallen krystallisirt, die dem monoklinen System angehören. Fittig[1]) erhielt die letzten Krystalle violett gefärbt, die Färbung rührte aber gewiss von anhaftendem Farbstoff her; meine Krystalle waren immer farblos. Auch bei der Darstellung des salzsauren Salzes der chlorhaltigen Base ist noch Einiges zu bemerken. Die chlorhaltige Base ist in verdünnter Salzsäure leichter löslich, als in concentrirter Säure; ein Zusatz von concentrirter Säure zu einer sehr verdünn-

1) Berliner Berichte 1875, pag. 15.

ten Lösung bewirkt das sofortige Abscheiden des Salzes. — Schöne Krystalle zu bekommen, ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, es ist dies ganz von der Concentration der Lösung abhängig; die schönste Krystallisation erzielte ich aus einer ziemlich verdünnten Lösung, in die ich einen kleinen Krystall brachte und dann 5—6 Wochen ruhig stehen liess. — Bei längerem Liegen über Schwefelsäure im Exsiccator zerfällt das Salz leicht wieder, unter Abscheidung der freien Base; dieselbe Zersetzung erleidet das Salz, wenn man es mit Wasser nur gelinde erwärmt. Diese letztere Eigenschaft ist ein Beispiel der „Dissociation".

Nachdem nun die Zusammensetzung und die Eigenschaften der chlorhaltigen Base festgestellt waren, kam es vor Allem darauf an, die Umstände zu ermitteln, unter denen sie sich bildet.

Mit Bestimmtheit war anzunehmen, dass die Base bei der Reduction des Nitrobrombenzols entstehe. Hier waren nun hauptsächlich zwei Fälle zu unterscheiden:

1) Die Base entsteht erst aus gebildetem Bromanilin, oder

2) die Base entsteht bereits aus dem Nitrobenzol.

Entsteht die chlorhaltige Base bei der Reduction aus dem Bromanilin in der Art, dass die vorhandene Salzsäure auf letzteres einwirkt, so muss die Base auch entstehen, wenn man reines Bromanilin direct der Einwirkung von concentrirter HCl aussetzt.

Reines octaedrisches Bromanilin wurde desshalb mit concentrirter HCl in zugezchmolzenen Röhren längere Zeit im Wasserbade erhitzt; hierbei trat jedoch absolut keine Veränderung ein. Die Röhren wurden nun

(6—8 Stunden) einer Temperatur von 150 bis 160° ausgesetzt, so lange die Röhren alsdann noch warm waren, bildete der Inhalt eine schwach roth gefärbte Flüssigkeit, die aber beim Erkalten grösstentheils erstarrte und zu theils mehr, theils weniger gefärbten langen Nadeln anschoss.

Unzweifelhaft hatte eine Einwirkung diesmal stattgefunden [1]). Die Krystallmasse wurde nun durch Absaugen von der Salzsäure getrennt, und dann mit Wasser der Destillation unterworfen. Die hierbei übergehende Base schien ihrem äusseren Ansehen nach bestimmt die chlorhaltige zu sein; sie wurde aus Wasser umkrystallisirt und bildete dann die, der chlorhaltigen Base so sehr ähnlichen langen Nadeln. Selbst nach längerem Liegen über Schwefel säure zeigte sich aber kein constanter Schmelzpunkt. Die Base wurde desshalb in das salzsaure Salz verwandelt (wobei sich alles löste) und dann aus einem Theil die freie Base mit Ammoniak abgeschieden. Der Schmelzpunkt war alsdann 79—80°, und das stimmt für Dibromanilin. Die Analyse des salzsauren Salzes ergab

12,59 % HCl

angew. Menge = 0,3950 Grm.

gefunden AgCl = 0,1955 Grm.

eine Br-Bestimmung der freien Base

63, 57 % Br

angew. Menge = 0,2250 Grm.

gefunden AgBr = 9,3360 Grm.

---

1) Die Röhren öffneten sich ohne den geringsten Druck.

verlangt wird für

$$HCl = 12{,}65\ \%.$$
$$Br = 53{,}75\ \%.$$

Diese Zahlen genügen, um die Bildung des Dibrom-Anilins zu beweisen.

Die Bildung des Dibromanilins verlangt theoretisch aber auch die gleichzeitige Bildung von Anilin, denn es konnte wieder nur aus dem Monobromanilin entstanden sein durch Umtausch von 1 H-Atom gegen 1 Br-Atom

$$C^6HHH\overline{|H|}Br(NH^2) = C^6H^3Br^2(NH^2)$$
$$C^6HHHH\underline{|Br|}(NH^2) = C^6H^5NH^2$$

das Anilin müsste dann in der abgesogenen Salzsäure als salzsaures Salz gelöst sein. — Da dasselbe aber fortgeschüttet worden war, so wurde der Versuch wiederholt. Der zweite Versuch verlief jedoch nicht in so normaler Weise, als wie der erste. Ich füllte sechs Röhren, davon kamen vier in den oberen Theil des Ofens und zwei in den unteren. Die Temperatur wurde wieder auf 150—160° erhalten (ebenfalls 6—8 Stunden); leider war dieselbe jedoch für kurze Zeit auf 170° gestiegen. Nach dem Abkühlen zeigten sich die oberen vier Röhren mit Ausnahme, dass der Inhalt etwas dunkler war, genau wie bei dem ersten Versuch; sie öffneten sich ohne Druck. Die beiden untern Röhren dagegen öffneten sich mit ziemlich starkem Druck und zeigte sich ihr Inhalt als eine tief schwarze Masse; bei ihnen hatte durch zu hohe Temparatur offenbar eine tiefgehendere Zersetzung stattgefunden. Der Inhalt dieser Röhren wurde desshalb nicht untersucht, sondern nur der der oberen vier.

Von dem Inhalt der Röhren wurde nun wieder durch Absaugen der feste Theil von dem flüssigen getrennt und der erstere auf gleiche Weise, wie beim ersten Versuch verarbeitet. Das übergehende Dibromanilin wurde durch seinen Schmelzpunkt constatirt; die Quantität war jedoch diesmal im Vergleich mit der ersten Darstellung eine geringe. Vermuthlich hatte das Steigen der Temperatur beim Erhitzen der Röhren auf 170° bereits schädlich eingewirkt.

Die abgesogene Flüssigkeit wurde mit Natronlauge alkalisirt und mit Wasser der Destillation unterworfen. Hierbei ging anfangs etwas freie Base über, die gewiss Mono- oder Dibromanilin, oder auch ein Gemenge von beiden war; später kamen dann auch ölartige Tropfen, die für sich aufgefangen wurden. Das letzte Destillat wurde dann nochmals für sich destillirt; die sich dabei ansammelnden grossen Oeltrofen mussten das gesuchte Anilin sein. Als Nachweis, dass dies wirklich Anilin sei, durfte eine qualitative Analyse, also der Versuch mit den Farben-Reactionen genügen. Die Reaction mit Chlorkalklösung trat dann auch prächtig ein; sonderbarer Weise liess sich aber die Reaction mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure nicht vollständig erhalten; es trat hierbei wohl die rothe Färbung ein, der Uebergang in Blau wollte aber durchaus nicht erfolgen.

Das Resultat dieser Versuche war also, dass octaedrisches Bromanilin mit concentrirter Salzsäure, in zugeschmolzenen Röhren auf höhere Temperatur erhitzt, nicht wie gehofft, die chlorhaltige Base, sondern Dibromanilin und Anilin bildet.

Die Zersetzung, die das Bromanilin auf diese Art erleidet, ist also analog derjenigen, wenn das Bromanilin für sich erhitzt wird; ihre Erklärung wird auch nur in der „chemischen Wirkung“ gleichartiger Molecüle auf einander zu suchen sein.

Ein weiterer Versuch über die Entstehung der chorhaltigen Base war nun der, dass octaedrische Bromanilin nochmals längere Zeit mit Zinn und concentrirter Salzsäure behandelt wurde. Das Resultat dieses Versuches war jedoch ein negatives; das Bromanilin erlitt durchaus keine Veränderung.

Nachdem nun die Versuche mit Bromanilin zu keinem Ziele führen wollten, so wurde jetzt einmal vom Nitrobrombenzol ausgegangen, indem dasselbe mit concentrirter Salzsäure in Röhren behandelt wurde. Anlass zu diesem Versuch gab eine Mittheilung Baumhauer's [1]). Baumhauer hatte nämlich gezeigt, dass durch die Einwirkung von Brom, Jod oder Chlorwasserstoff auf Nitrobenzol gebromte resp. gejodete und gechlorte Aniline entstehen. Warum also, dürfte man sich fragen, sollte durch Einwirkung von HCl auf Nitrobrombenzol auf analoge Weise nicht gechlortes Bromanilin entstehen? Betreffs der anzuwendenden Temperaturgrade musste ich meine Versuche denen Baumhauer's gegegenüber freilich etwas modificiren. Baumhauer arbeitete bei folgenden Temperaturen und zugleich in geschmolzenen Röhren:

bei JH = 104° C
bei BrH = 185° C

1) Zeitschrift f. Chemie 1869. 8. 1870. 898.

bei ClH = 245° C

ich aber musste dieselben Bedingungen wie bei der früheren Reduction so viel wie möglich beihalten und daher höheren Druck und höhere Temperatur vermeiden. Das Nitrobenzol wurde nun längere Zeit mit concentrirter Salzsäure in einem Kolben gelinde erwärmt. Die Folge war aber, dass sich sämmtliches Nitrobenzol verflüchtigte, oder als ich ein langes, weites Rohr aufsteckte, wurde in dasselbe sublimirt. Um dies zu vermeiden, eine neue Menge Nitrobrombenzol mit Salzsäure in einer Röhre eingeschlossen, und zweimal 8 Stunden im Wasserbade erwärmt unter häufigem Umschütteln. Die Untersuchung zeigte dann, dass sich dis Nitrobrombenzol in keiner Weise veränderte, oder durch die Einwirkung von Salzsäure irgend welche Zersetzung erfahren hätte.

Höhere Temperaturen durfte ich, wie bereits erwähnt, nicht anwenden; zweifelsohne würde ich aber in einem solchen Falle entsprechende Resultate erhalten haben, wie sie B a u m h a u e r erhielt. Die Zersetzung des Nitrobrombenzols durch Salzsäure bei höherer Temperatur wird daher immer noch eine interessante und versprechende Arbeit sein; welche Arbeit ich mir auch vorbehalte.

Nachdem nun alle diese Versuche hinsichtlich der Entstehung der Clhaltigen Base fehlgeschlagen hatten, durfte man ihre Bildung jetzt nur noch in dem Vorgang der Reduction selbst suchen; und zwar musste man annehmen, dass eine mehr oder weniger heftige Reaction in Betracht komme. Es wurden desshalb zwei Versuche angestellt. Einmal wurde die Reduction mit einer

Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure, die bekanntlich nach Kekulé auch die Eigenschaft besitzt, die Nitro-Gruppe in die Amido-Gruppe zu verwandeln, und bei welcher die eintretende Reaction der Reduction nur eine ganz ruhige und langsame ist; und zweitens wurde die Reduction in der Weise vorgenommen, dass das Nitrobrombenzol mit viel Sn zuerst recht innig gemengt wurde und dann nur gerade so viel concentrirte Salzsäure zugegeben, als nöthig war, um das Gemenge damit zu bedecken. Im letzteren Falle musste also eine sehr heftige Reaction eintreten, und zugleich war auf diese Art das Nitrobrombenzol so direct wie möglich dem nascirenden Wasserstoff ausgesetzt.

Der Versuch des ersten Falls lehrte nun, dass bei ruhiger Reaction resp. durch Reduction mit Zinnchlorür sich die chlorhaltige Base ebenfalls nicht bildet, dass man dagegen auf diese Weise ganz reines Bromanilin bekommt. Der zweite Versuch dagegen lieferte eine grosse Ausbeute an chlorhaltiger Base; dass somit ein sehr stürmischer Reductionsvorgang die Entstehung der chlorhaltigen Base verursacht, ist hiernach zweifellos; zudem machte ich ja auch dieselbe Beobachtung schon bei meiner letzten Darstellung von Bromanilin, wie dies bereits weiter oben mitgetheilt wurde.

Sucht man sich nun über die Ursache, wesshalb gerade eine sehr heftige Reaction die Bildung der chlorhaltigen Base bedingt, Rechenschaft zu geben, so kann man annehmen, dass bei dieser ein Theil des freiwerdenden Sauerstoffs nicht schnell genug den nöthigen Wasserstoff findet, um damit Wasser zu bilden und desshalb auf die Salzsäure oxydirend einwirkt, indem er

dieser den nöthigen Wasserstoff entzieht, währenddem Chlor in Freiheit gesetzt wird, welches seinerseits dann auf bereits gebildetes Bromanilin substituirend einwirkt. Ist diese Annahme über die Bildungsweise der chlorhaltigen Base nun eine richtige, dann durfte man a priori voraussagen, dass die chlorhaltige Base auch entstehen müsse, wenn man in eine salzsaure Lösung von Bromanilin Chlorgas einleitet.

Der Versuch bestätigte dann auch diese Annahme glänzend; er wurde in folgender Weise ausgeführt:

Ca. 15 Grm. reines octaedrisches Bromanilin wurden in concentrirtes HCl gelöst und alsdann in diese Lösung trockenes Chlorgas geleitet, währenddem auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Das Chlorgas wurde vollständig absorbirt. Die Flüssigkeit, die anfänglich nur eine ganz geringe röthliche Färbung zeigte, färbte sich immer dunkler und zugleich schieden sich an den Gefässwänden schwarze Oeltropfen ab. Das Einleiten wurde nach Verlauf von fünf Viertelstunden unterbrochen, obgleich das Chlor immer noch zum grössten Theile absorbirt wurde, hätte man das Einleiten von Chlorgas so lange fortsetzen wollen, bis kein Chlor mehr absorbirt wurde, so hätte man sich der Gefahr ausgesetzt, höher gechlorte und tiefer greifende Zersetzungsproducte zu erhalten. Nach dem Erkalten der Lösung schied sich salzsaures Salz ab, bei Zusatz von Wasser trat eine Trübung ein und Ausscheiden eines flockigen Niederschlags. Diese Reactionen liesen nun bereits die Entstehung der chlorhaltigen Base vermuthen. Der Niederschlag wurde jetzt abfiltrirt und nochmals mit verdünnter Salzsäure bei gelinder Wärme behandelt,

wobei noch ein ziemlich beträchtlicher Theil in Lösung ging; das Unlösbare schwamm als ein dunkles Oel herum, das sich nach dem Erkalten im Klumpen ballte. — Aus der salzsauren Lösung wurde nun mit Natronlauge die möglicher Weise entstandene chlorhaltige Base, sowie noch unzersetztes Bromanilin ausgefällt, der Niederschlag wieder in Salzsäure gelöst und mit viel Wasser destillirt; die jetzt übergehende Base konnte nur die chlorhaltige sein, denn unzersetztes Bromanilin musste ja als salzsaures Salz zurückbleiben. Das Bromanilin wurde mit Ammoniak ausgefällt [1]) und aus Alkohol umkrystallisirt; die erhaltenen Octaeder auf ihren Schmelzpunkt untersucht zeigten dann auch den dem Bromanilin zukommenden Schmelzgrad (63°).

Die überdestillirte Base, in das salzsaure Salz verwandelt, gab schöne monockline Krystalle.

Die Salzsäure-Bestimmung derselben ergab:

$$HCl = 14{,}95\ \%$$

angewandte Menge = 0,6130 Grm.

gefunden AgCl = 0,3598 Grm.

Da diese Zahlen nun genau für die Formel

$$C^6H^3BrClNH^2$$

passen, so ist die chlorhaltige Base als ein:

Monochlorbromanilin anzusehen, entstanden durch Substitution eines Wasserstoff-Atoms in dem Monobromanilin durch Chlor.

Die aus dem salzsauren Salz mittelst Ammoniak abgeschiedene freie Base krystallisirte aus Wasser in

---

1) Die mit Ammoniak ausgefällte Menge Bromanilin betrug ca. 5 Grm.

den bekannten schönen langen Nadeln und zeigte nach nochmaligem Umkrystallisiren den constanten, der chlorhaltigen Base zukommenden Schmelzpunkt 69,5°.

Die Bildung der chlorhaltigen Base, dem Nebenproduct des Bromanilins war also auf diese Art gelungen. Als allgemeine Regel wird man demnach gelten lassen müssen, dass Nitroverbindungen durch Reduction mit Zinn und concentrirter Salzsäure neben der Amido-Verbindung noch eine chlorhaltige Amido-Verbindung liefern; bei der Reduction mit Zinn-Chlorür dagegen nur die Amido-Verbindung bilden. Die gechlorte Amido-Verbindung ist ein Substitutionsproduct eines Wasserstoff-Atoms durch Chlor in dem Kern, und nicht eines Wasserstoff-Atoms, das der Amido-Gruppe angehört, wie das letztere Jannasch für sein gechlortes Xylidin annahm.

Die schwarzen Klumpen nun, die sich in Salzsäure nicht auflösten und die möglicher Weise ein höher gechlortes Bromanilin sein konnten, wurden mit Alkohol behandelt. Hierbei zeigte sich aber, dass es zwei verschiedene Verbindungen sind, nämlich eine in Alkohol sehr leicht und eine sehr schwer lösliche Verbindung. Der schwer lösliche Theil schied sich sofort nach dem Erkalten in goldglänzenden Blättchen ab und erwies sich nach der qualitiven Untersuchung als Chloranil (Tetrachlorchinon $C^6Cl^4O^2$), welches aus sehr vielen organischen Verbindungen bei Behandlung mit Chlor auftritt. — Der in Alkohol leicht lösliche Theil krystallisirte in schön ausgebildeten schwach gefärbten Krystallen, die dem monoklinen System anzugehören scheinen. Um ihren Schmelzpunkt, der anfangs zwischen

91 und 93° schwankte, genau zu bestimmen, wurde eine kleine Portion zwischen Filtrirpapier unter Uhrgläsern sublimirt; die Krystalle wurden so rein weiss erhalten, und zeigten dann den constanten Schmelzpunkt 93,5°.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes ist zu bemerken, dass die Krystalle bei 80° anfangen, sich zu färben und zu einer tiefrothen Flüssigkeit schmelzen, die beim Erstarren jedoch wieder eine ganz weisse Farbe annimmt. — Die Chlor- und Brombestimmung dieser Verbindung ergab folgende Zahlen:

Br = 33,40 o/o.
Cl = 29,36 o/o.

Hieraus berechnet sich die Formel für ein

Dichlorbromanilin:

$(C^6H^2Cl^2Br—NH^2)$

C^6 =	72	29,86 o/o.
H^2 =	2	0,83 o/o.
Cl^2 =	71,0	29,46 o/o.
Br =	80	33,20 o/o.
N =	14	5,82 o/o.
H^2 =	2	0,83 o/o.
	421	100,00 o/o.

angewandte Menge = 0,2895 Grm.
gefunden AgBr + AgCl = 0,5700 Grm.
Ag = 0,3885 Grm.

Ein salzsaures Salz liess sich nicht darstellen, da das Dichlorbromanilin zu der Classe der Tri-Substitutionsproducte gehört, die bekanntlich keine Salze mehr bilden.